

DERWENT-ACC-NO: 2002-587809

DERWENT-WEEK: 200263

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sulfur content measurement method for petroleum product,
involves measuring rate of radiolucency in wavelength
before and after X-ray absorption edge of sulfur in
sample for measuring sulfur content

PATENT-ASSIGNEE: TANAKA KAGAKU KIKI SEISAKU KK[TANAN]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0007750 (January 16, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2002214162 A	July 31, 2002	N/A	005	G01N 023/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002214162A	N/A	2001JP-0007750	January 16, 2001

INT-CL (IPC): G01N023/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002214162A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - X-ray is irradiated on a sample (3) containing a specific element such as sulfur, and the rate of the radiolucency in the wavelength before and after the X-ray absorption edge of the specific element is measured. The content of the element in the sample is calculated based on the measurement value.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for sulfur content measuring device.

USE - For measuring sulfur content in petroleum product such as gasoline, kerosene, distillate used in diesel engine.

ADVANTAGE - The rate of sulfur content in the sample is measured with high precision.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the top view of the sulfur content measuring device.

Sample 3

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 1/3

TITLE-TERMS: SULPHUR CONTENT MEASURE METHOD PETROL PRODUCT
MEASURE RATE

WAVELENGTH AFTER RAY ABSORB EDGE SULPHUR SAMPLE
MEASURE SULPHUR
CONTENT

DERWENT-CLASS: S03

EPI-CODES: S03-E06A;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-466441

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-214162

(P2002-214162A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 1 N 23/12

識別記号

F I

G 0 1 N 23/12

テーマコード(参考)

2 G 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-7750(P2001-7750)

(22) 出願日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(71) 出願人 392014036

田中科学機器製作株式会社

東京都足立区綾瀬7丁目10番3号

(72) 発明者 山野 豊次

大阪府茨木市野々宮2-16-34

(74) 代理人 100075948

弁理士 日比谷 征彦

Fターム(参考) 2G001 AA01 BA13 CA01 DA01 EA01

FA12 GA01 GA13 HA01 JA04

JA05 JA11 JA14 KA01 LA04

MA02 NA08 SA01 SA02 SA04

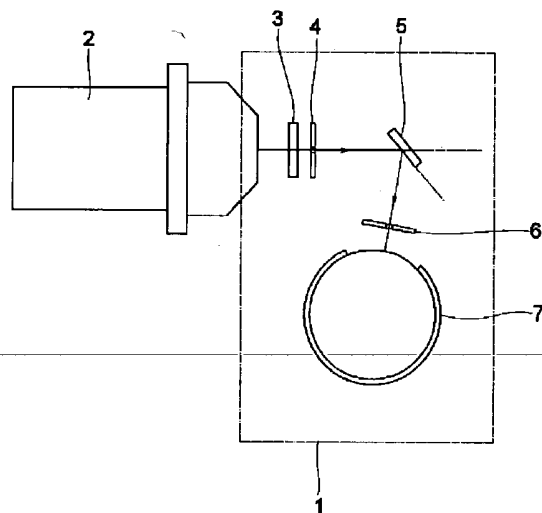
SA12

(54) 【発明の名称】 X線吸収端を用いた含有率測定方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 微量元素の含有率を簡易かつ高精度に測定する。

【解決手段】 X線を照射するX線管2からヘリウムガスが充填されたハウジング1内に向けて、照射されるX線の光軸上には試料を入れる試料セル3、第1コリメータ4、回転可能な分光結晶5、第2コリメータ6、X線を計測するためのベリリウム窓を有する比例計数管7が配置されている。硫黄原子の吸収端波長を中心として、僅かに長波長の低エネルギー側と短波長の高エネルギー側の一対のX線透過量を検出する。吸収端の一対の前後の波長の差は0.05~0.5Åであり、これに相当する角度を移動し、硫黄の吸収端の前後の質量吸収係数を検出することにより硫黄の含有率を測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 特定元素を含む試料にX線を照射し、その透過X線を分光して前記特定元素のX線吸収端の前後の波長におけるX線透過率を検出し、これらの比を求めることにより、前記試料中の前記特定元素の含有率を測定することを特徴とするX線吸収端を用いた含有率測定方法。

【請求項2】 前記X線吸収端をK吸収端とした請求項1に記載のX線吸収端を用いた含有率測定方法。

【請求項3】 前記特定元素は硫黄とした請求項1に記載のX線吸収端を用いた含有率測定方法。

【請求項4】 X線発生源の前方に、測定すべき特定元素を含む試料を入れた試料セル及び分光器を配置し、該分光器の前記特定元素のX線吸収端に相当するX線分光角位置にX線検出器を配置し、前記分光器と前記X線検出器の相対角度を変化させる機構を設け、該機構を作動させることにより前記X線吸収端の前後の波長における前記試料中のX線透過率を検出し、これらの比を求めて前記試料中の前記特定元素の含有率を測定することを特徴とするX線吸収端を用いた含有率測定装置。

【請求項5】 前記試料と前記分光器の中間及び前記X線検出器へのX線入射位置にスリットを有するコリメータをそれぞれ配置した請求項4に記載のX線吸収端を用いた含有率測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1～数10ppmの低含有率の例えば硫黄含有率を高精度に測定するためのX線吸収端を用いた含有率測定方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば近年では、ガソリン、軽油、灯油等の石油製品に含まれる硫黄分が大きな環境問題となっている。特に、ディーゼルエンジンに用いる軽油における硫黄分はSO_xや黒煙(SPM)排出の大きな原因となっているだけでなく、NO_xを浄化する触媒の分布を縮める大きな原因でもある。現在のところ、軽油に含まれる硫黄分の上限は500ppm以下と規制されているが、近い将来には50ppm以下に規制されることが予想される。

【0003】含有率が数100ppmの硫黄分の測定には、エネルギー分散型蛍光X線分析法が用いられている。石油製品の主成分は水素、炭素であり、不純物として硫黄その他の元素を含むが、それらの中で最も原子番号の大きい硫黄は、水素や炭素と比べて最もX線透過率が低い、つまり質量吸収係数が大きい。即ち、各元素の混合物である試料に対するX線の透過率は硫黄以外の不純物が極く微量の場合は主として硫黄分の含有量に対応する。硫黄分含有率とX線透過率の間には、一定の検量線で表される相関関係が生じ、検量線を用いて石油製品

中の硫黄分含有量を分析することができる。

【0004】また、数10ppmの硫黄分を測定する他の分析法として知られている、酸水素炎燃焼式ジメチルスルホナゾIII滴定法、微量電量滴定式酸化法等は後記するような問題があり、最近では波長分散形蛍光X線法又は紫外蛍光法が有力視されているが、これらも再現精度に問題があったりプロセス計測に適用し難い等の問題点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述の蛍光X線分析法においては、C/H比誤差や共存不純物元素による誤差が生ずる。C/H比誤差とは、仮に硫黄分含有量が同じであっても、水素と炭素の含有量比率が変化する場合には、両原子の透過率つまり質量吸収係数の違いによって、測定される試料全体の透過率が変化し、あたかも硫黄分含有量が変化した場合と同様の結果が現れる誤差である。

【0006】また、石油製品中のその他の不純物元素には鉄、バナジウム、窒素、酸素或いは性質改良のための添加剤などが混じっている。これらの不純物元素の存在も試料全体の透過率の変化を起こす原因であり、同様に分析上の誤差ともなる。そして、数10ppmの硫黄分を測定する際には、もはや無視することのできない誤差である。

【0007】また、酸水素炎燃焼式ジメチルスルホナゾIII滴定法においては、水素を用いるため爆発の虞れがあり、取り扱いに細心の注意を要する。更に、測定に要する時間が掛かり、日常的な使用には適用し難い。

【0008】また、微量電量滴定式酸化法も約1000℃に加熱燃焼する工程があり、高温部の損傷やガス消費があり、測定のための時間が掛かり、同様に日常的な使用には適用することは困難である。しかも、上述の2つの方法とも測定精度が十分ではなく、前記したように有力視されている新しい2つの方法にもそれぞれ問題を有している。

【0009】本発明の目的は、上述の問題点を解消し、簡素な装置を用いて短時間で容易に、例えば数10ppmの硫黄分の含有率を測定し得るX線吸収端を用いた含有率測定方法及び装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るX線吸収端を用いた含有率測定方法は、特定元素を含む試料にX線を照射し、その透過X線を分光して前記特定元素のX線吸収端の前後の波長におけるX線透過率を検出し、これらの比を求めることにより、前記試料中の前記特定元素の含有率を測定することを特徴とする。

【0011】また、本発明に係るX線吸収端を用いた含有率測定装置は、X線発生源の前方に、測定すべき特定元素を含む試料を入れた試料セル及び分光器を配置し、

該分光器の前記特定元素のX線吸収端に相当するX線分光角位置にX線検出器を配置し、前記分光器と前記X線検出器の相対角度を変化させる機構を設け、該機構を作動させることにより前記X線吸収端の前後の波長における前記試料中のX線透過率を検出し、これらの比を求めて前記試料中の前記特定元素の含有率を測定することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明を図示の実施の形態に基づいて詳細に説明する。図1は本発明を実施するための例
10 えば硫黄分を測定する実施の形態における含有率測定装置の平面図を示している。光路におけるX線の減衰を防止するためにヘリウムガスが充填されたハウジング1内の一部に、硫黄のK吸収端に相当する2472KeVのエネルギーを含むX線を出射するX線管2が設けられ、このX線管2から照射されるX線の光軸に沿って測定すべき液体試料を入れる試料セル3、分光性能を向上させるための0.1~1mm幅のスリットを有する第1コリメータ4、水平面内で微小角範囲の回転が可能な分光結晶5が配置され、硫黄元素のX線吸収端の波長に相当する
20 分光結晶5の反射分光方向に、分光性能を向上させるための0.1~1mm幅のスリットを有し、分光結晶5の反射点を中心として水平面内で回転可能な第2コリメータ6、及び試料中の硫黄分に吸収された後のX線透過量を計測するためのベリリウム窓を有する比例計数管7が配置されている。

【0013】X線管2には陽極として硫黄原子への放射効率の高いタングステン陽極又はロジウム陽極が用いられている。また、試料セル3内の試料厚さは0.2~
30 1.0mmとされ、X線の入射側と取出側の窓にはベリリウムが使用されている。

【0014】図2は可動部の断面図を示しており、X線の光軸は直線で表している。分光結晶5は回転軸11の上端に固定されており、回転軸11にはプーリー12が取り付けられている。また、第2コリメータ6は回転軸11と同軸にかつ回転軸11に対して回転自在に設けられたガイド部13に固定され、ガイド部13にはプーリー14が付設されている。プーリー12、14はそれぞれベルト15、16を介して、別に配置されたモータ17の回転軸18に軸支されているプーリー19、20に連結され
40 ている。

【0015】モータ17を駆動させることによりプーリー19、20が回転し、ベルト15、16を介してプーリー12及びプーリー14を回転させることができ、分光結晶5、第2コリメータ6をX線の出射ビーム方向に対して、所望の角度に回転させることができる。しかし、X線吸収端の近傍を検出するために、これらの回転角の動きは極めて僅かであり、モータ17にはステッピングモータを使用することが好ましい。

【0016】図3は幾つかの元素についてのX線の質量

吸収係数の特性図を示し、一般にエネルギーが高くなる、つまり波長が短くなるほどX線の透過率は高くなる。このとき、元素ごとに或る特定のエネルギー(波長)を境界にして、質量吸収係数が不連続的にステップ状に飛躍し、その後はまた同じ傾向で低下するという特異現象が存在する。この現象は元素に固有のものであり、例えば硫黄の場合のK吸収端におけるエネルギーは2.472KeV、波長にして5.0185Åである。この特異現象が起こる点はX線吸収端と呼ばれている。X線吸収端にはK吸収端以外にもL吸収端が存在するが、L吸収端のエネルギーは一般に低くてX線測定を利用することが困難なため、通常はK吸収端が利用される。

【0017】従って、本実施の形態においては、硫黄のK吸収端の波長(エネルギー)に相当する分光結晶5による分光角度方向に、第2コリメータ6、比例計数管7を配置することにより、硫黄の透過率を測定する。分光結晶としてはゲルマニウムの1.11結晶面が適しており、硫黄のK吸収端の分光角 2θ は100.37°であることが分かっている。

【0018】先ず、試料セル3に測定すべき硫黄分を含む試料を入れ、モータ17の駆動により回転軸18を回転させ、プーリー19、20を介してベルト15、16を動作させることによりプーリー12、14を回転し、分光結晶5、第2コリメータ6を硫黄原子のX線吸収端の例えば長波長側の最低値が現れる位置に移動させる。分光結晶5と第2コリメータ6が所定の角度を保持できるように、プーリー12、14、19、20の大きさは調整されている。ここで、X線管2からX線を照射し、試料セル3、第1コリメータ4、分光結晶5、第2コリメータ6を経由した透過X線量を比例計数管7により測定する。続いて、モータ17を微動し分光結晶5、第2コリメータ6を硫黄原子のK吸収端の短波長側の現れる位置に移動し、同様に透過X線量を測定する。

【0019】この測定により、硫黄原子の吸収端波長を中心として、僅かに長波長側最低値と短波長側最高値の一对のX線透過率を得る。吸収端の一对の前後の透過率の差は0.05~0.5Åであり、分光結晶5、第2コリメータ6はこの差に相当する角度を移動し、硫黄のK吸収端の前後の質量吸収係数を測定することになる。比例計数管7で得られる計測値から図示しない電子回路は雑音を除去し、X線量に相当する量を計数する。

【0020】仮に、試料中に硫黄原子が存在しない場合には、この長波長側、短波長側のX線のそれぞれの透過率に差は生じない。しかし、硫黄原子が含まれている場合には、長波長側、短波長側のX線のそれぞれの透過率は共に低くなるが、短波長側のX線の透過率は、吸収端での強い吸収を受けるために長波長側に比べると更に低くなる。つまり、このときの長波長側、短波長側のX線の透過率の比は硫黄分含有率との間で一定の検量線の関係が生じ、図示しない検量線演算回路は、算出された未

知試料の透過率の相互の変化関係と標準試料の硫黄含有量との相互関係を算出し記憶し、その測定結果から未知試料の硫黄含有量を分析することができる。

【0021】更に、この検量線演算回路は指示された試料の測定途中の密度変化量により、算出された硫黄含有量を補正することもできる。

【0022】この吸収端を利用した分析法は、従来の蛍光X線分析法と比較すると誤差が少ない。つまり、長波長側、短波長側それぞれのX線の透過率に相互の変化関係を生ずる原子は、選択的に硫黄原子の存在だけであ

って、硫黄以外の水素、炭素、鉄、その他の原子は関係しないからである。つまり、C/H比が増減しても、また共存元素が変動しても、この長波長側、短波長側それぞれのX線の透過率の相互の変化関係は変化することはない。

【0023】本実施の形態では、分光結晶5、第2コリメータ6を動かし、短波長側、長波長側でX線透過率を測定しているが、分光結晶5を固定し、第2コリメータ6、比例計数管7を動かすようにしてもよい。

【0024】また、本実施の形態においては吸収端の前後の一对の波長を固定して測定したが、分光結晶5、第2コリメータ6を連続的に動かしてK吸収端の近傍の波長におけるX線透過量を連続的に測定し、最大値位置、最小値位置を自動的に検出して、それらの位置における測定値を得るようにしてもよい。

【0025】本実施の形態においてはK吸収端を用いたが、十分低いエネルギーのX線を利用することができる場合はK吸収端の代りにL吸収端を用いてもよい。また、分光結晶5は感度を向上させるために弯曲結晶を用いることもあり、比例計数管7には固体検出器を用いてもよ

い。

【0026】更に、本発明における吸収端を用いた方法及び装置は、波長や分光結晶を変えることにより、他の元素の分析にも応用することができる。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係るX線吸収端を用いた含有率測定方法及び装置は、試料を透過するX線の強度を用いてその吸収率を測定することにより、簡易に特定元素の含有率を高精度に計測することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態の含有率測定装置の平面図である。

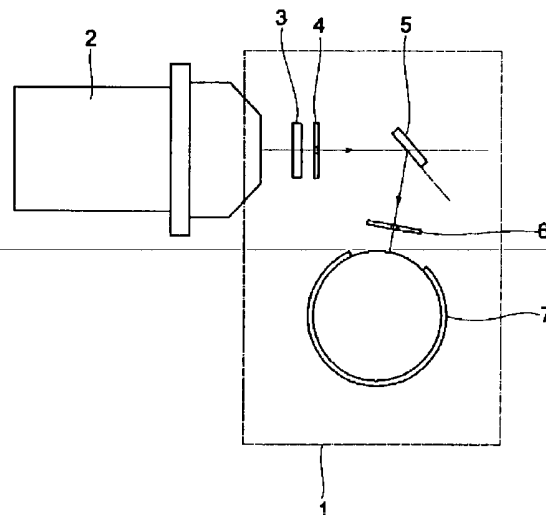
【図2】断面図である。

【図3】幾つかの元素の原子のX線に対する質量吸収係数の特性図である。

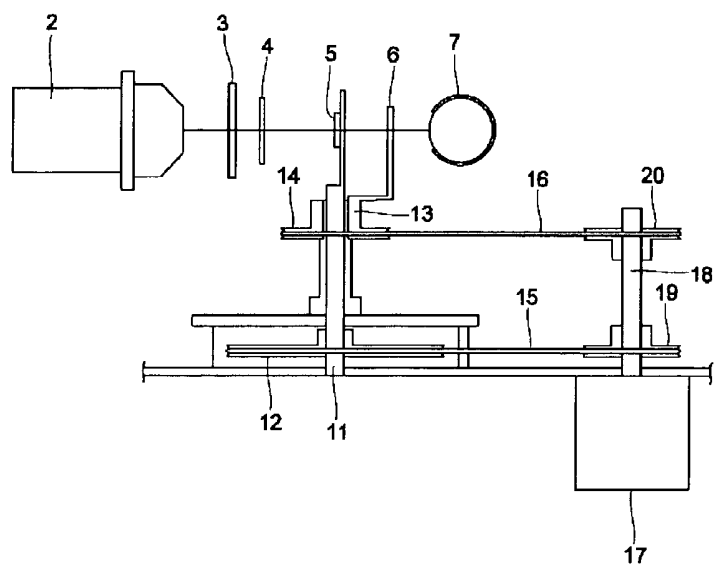
【符号の説明】

- 1 ハウジング
- 2 X線管
- 3 試料セル
- 4 第1コリメータ
- 5 分光結晶
- 6 第2コリメータ
- 7 比例計数管
- 11 分光結晶回転軸
- 19、20 プーリ
- 13 ガイド部
- 15、16 ベルト
- 17 モータ
- 18 回転軸

【図1】



【図2】



【図3】

